

AK

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-290977

(43)Date of publication of application : 05.11.1996

(51)Int.Cl.

C04B 35/66

C23C 4/10

(21)Application number : 07-093767

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 19.04.1995

(72)Inventor : MORI MAKOTO
SAKAI ITSUO

(54) THERMAL SPRAYING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve uniformity of a sprayed coating having improved fluidity, comprising a metal oxide subjected to surface treatment with a surfactant, having a specific particle size.

CONSTITUTION: This thermal spraying material is obtained by subjecting metal oxide powder which comprises one or more of alumina, titania, aluminum titanate, yttria, alumina/zirconia, zircon sand, mullite, spinel, calcia stabilized zirconia, yttria stabilized zirconia, oxide nickel, etc., and has 2-100µm particle size to surface treatment with 0.03-2wt.% based on the metal oxide of at least one surfactant selected from sodium alkylphenyl ether disulfonate, sodium dodecylbenzenesulfonate and a sodium alkylphenyl ether disulfonate, for example, by making the surfactant into an aqueous solution or a non-aqueous solution and bringing the metal oxide powder into contact with the solution and drying the metal oxide powder.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-290977

(13) 公開日 平成 8 年 (1996) 11 月 5 日

(51) Int. Cl. ⁴	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/66			C 0 4 B 35/66	W
C 2 3 C 4/10			C 2 3 C 4/10	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-83767

(22) 出願日 平成 7 年 (1995) 4 月 19 日

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社
東京都港区芝大門 1 丁目 13 番 9 号

(72) 発明者 森 誠

長野県塩尻市大字宗賀 1 番地 昭和電工株式会社塩尻工場内

(72) 発明者 坂井 透雄

長野県塩尻市大字宗賀 1 番地 昭和電工株式会社塩尻工場内

(74) 代理人 弁理士 矢口 平

(54) 【発明の名称】 溶射材料

(57) 【要約】

【目的】 溶射材料の流動性を改善し、良質な特性の溶射皮膜を形成することのできる溶射材料を提供する。

【構成】 所定の粒度の金属酸化物を界面活性剤で表面処理した溶射材料。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 界面活性剤で表面処理され、粒度が $2 \sim 100 \mu\text{m}$ である金属酸化物からなることを特徴とする溶射材料。

【請求項 2】 界面活性剤がアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする特許請求の範囲第1項 記載の溶射材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は金属酸化物からなる溶射材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 溶射材料は、多くの場合セラミックス等の金属酸化物あるいはAl、Ta、Cu、Mo等の高融点金属等の粉末からなり、金属酸化物の場合、電融または焼結した原料を粉砕し、その後分級した粉末である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 プラズマ溶射の場合、高温高速のプラズマフレームの流れの中に上記のような溶射材料粉末を安定して送り込む必要がある。供給が不安定となると、造られる溶射皮膜の膜厚、気孔率等に不均一性を生じる。安定して溶射材料を供給するため、溶射材料に対しては流動性改善の処理がいろいろ行なわれている。例えば、粉末形状を球状化したり、溶射材料から微粉、特に $10 \mu\text{m}$ 以下の微粉末をカットし、微粉割合を減少させたりしている。

【0004】 ところが、粉末形状の球状化には特別な工程、処理または手戻が必要で、溶射材料の生産コストをアップし過ぎて問題があり、また、微粉末をカットすると、溶射皮膜の面粗さ、緻密さを好ましくするための溶射材料の最適の粒度分布と隔たりができ、好ましい特性の溶射皮膜が得られず、耐食性、耐摩耗性、皮膜強度等に問題がでてくる。本発明は、溶射材料の流動性を改善することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成すべく、種々検討した結果、界面活性剤で表面処理され、粒度が $2 \sim 100 \mu\text{m}$ である金属酸化物からなることを特徴とする溶射材料並びに該界面活性剤がアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする溶射材料を見出した。

【0006】 本発明の金属酸化物は、金属元素と酸素との化合物で、具体的にはアルミナ、チタニア、チタン酸アルミニウム、イットリア、アルミナ・ジルコニア、ジルコニサンド、ムライト、スピネル、カルシア安定化ジルコニア、マグネシア安定化ジルコニア、イットリア安

定化ジルコニア、酸化ニッケルなどがあり、これら金属酸化物の1種または2種以上を使用する。

【0007】 本発明の金属酸化物の粒度としては、 $2 \sim 100 \mu\text{m}$ が適する。 $2 \mu\text{m}$ 未満の粉末が含まれると溶射材料粉末のプラズマフレームの流れへの送り込みが非常に不安定となり、溶射膜厚や気孔率等の制御に支障を来し、 $100 \mu\text{m}$ を越えると溶射時、十分に溶融し難く、溶射材料の付着効率が著しく低下し、経済的にも好ましくない。更に、溶射皮膜の耐食性、耐摩耗性、高強度等の向上のためには皮膜の緻密性が必要であり、溶射材料としての金属酸化物の粒度としては、 $8 \sim 50 \mu\text{m}$ 、 $4 \sim 30 \mu\text{m}$ 、 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ の順でより緻密となるので、これらの粒度範囲のものが好ましい。これらの粒度範囲のものは、温度等の影響を受け易く溶射材料の流動性は劣るため、本発明の界面活性剤で表面処理されたものは大きな流動性の改善が図られる。

【0008】 次に界面活性剤について述べる。界面活性剤による表面処理によって流動性は改善されるが、流動性の改善の程度からすると、界面活性剤のうちではアニオン界面活性剤が好ましく、より好ましくはスルホン酸ナトリウム基（ $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基）を有するアニオン界面活性剤であり、更に好ましくはアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウムである。本発明は、上記のような種々の界面活性剤から選ばれる少なくとも1種を使用するものである。

【0009】 金属酸化物を表面処理する界面活性剤の量は $0.03 \sim 2 \text{wt}\%$ が好ましく、より好ましくは $0.03 \sim 0.5 \text{wt}\%$ である。 $0.03 \text{wt}\%$ 未満では流動性改善という処理効果が十分に顕在化せず、また $2 \text{wt}\%$ を越えてもそれ以上の効果はでないので経済的でなく好ましくない。

【0010】 界面活性剤で表面処理する方法は、金属酸化物と上記の界面活性剤とを接触させることにより行なうことができ、接触させる方法も一般的な方法によるもので特に限定するものでない。例えば界面活性剤の入った溶液（水溶液または非水溶液）に金属酸化物を浸したり、または界面活性剤ないしはその溶液を金属酸化物に噴霧し表面に付着させればよい。接触のいずれの方法によっても、処理された粉末は、多くの場合続いて乾燥処理をして溶媒の蒸発も兼ねて界面活性剤を金属酸化物に強く付着ないしは吸着されるのが好ましい。

【0011】 本発明である界面活性剤で表面処理された金属酸化物の溶射材料が流動性で優れている理由は十分には分からないが、その理由の一つとして、一般的に親水性の金属酸化物の表面にアニオン界面活性剤等の親水基が配向し、当該界面活性剤等の疎水基が外側に向くため、当該金属酸化物は湿度の影響を受け難くなり、流動性が向上するものと考えられる。

【0012】

【実施例】以下に実施例および比較例にて詳説する。

実施例 1～18

チタン酸アルミニウム の粉末 (平均粒子径 $d_{50}=14\mu\text{m}$ 、粒度分布 $4\sim 30\mu\text{m}$) 1kg に対し、3種の界面活性剤、即ちアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム (花王 (株) 製 ベレックスNBL)、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (花王 (株) 製 ネオベレックスF-25) およびアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム (花王 (株) 製 ベレックスSSH) につき表1に示す添加量になるように溶液濃度を設定した上記のそれぞれの界面活性剤水溶液 6000 を霧状に噴霧しながら、チタン酸アルミニウム 粉末をミキサーで混合しつつ添加した。添加後、 120°C で 10 時間乾燥

し、実施例 1～18 の溶射材料とした。

【0013】 それぞれの実施例のものに対し、JIS Z2504-1979に規定の「孔径 5.0mm のオリフィスを持った漏斗」に堆じた形状であるが孔径を 4.8mm にしたA1製漏斗を用いて流動性を評価した。該漏斗の底部孔に栓をし、各測定試料 50g を該漏斗内に入れ、孔底部の栓を外すと同時に振動数 60Hz で加速度 1.5G の振動を加え、試料粉末の全量 が流下するのに要する秒数を $n=5$ 回測定し、その平均値を表1に示す。

【0014】

【表1】

実施例 No. 比較例 No.	粒度分布	界面活性剤名	添加量 (wt%)	流動性 (秒)
1	4~30 μm	アルキルナフタレン スルホン酸ナトリウム	0.03	34
2			0.06	32
3			0.1	30
4			0.5	28
5			2.0	26
6			3.0	26
7		アルキルジフェニル エーテルジスルホン酸 ナトリウム	0.03	42
8			0.06	30
9			0.1	28
10			0.5	27
11			2.0	26
12			3.0	26
13		ドデシルベンゼン スルホン酸ナトリウム	0.03	45
14			0.06	43
15			0.1	38
16			0.5	36
17			2.0	30
18			3.0	28
比較例 1		—	0	66

【0015】 比較例 1

実施例 1～18に使用したチタン酸アルミニウム の粉末を界面活性剤処理せず、そのままのものにつき実施例 1～18と同様に流動性を測定し、表1に示した。

【0016】 実施例 19～21 および比較例 2

平均粒子径 $d_{50}=20\mu\text{m}$ 、粒度分布 $5\sim 40\mu\text{m}$ のチタン酸アルミニウム 粉末に対し、実施例 1と同様のアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム を表2に示す添加量になるように実施例 1と同様に処理するとともに流動性を測定した。その値を表2に示す。また、上記粉末に対し界面活性剤で処理しないものを比較例 2とし、その流動性を測り、その値を表2に示す。

【0017】 実施例 22～31 および比較例 3

平均粒子径 $d_{50}=12\mu\text{m}$ 、粒度分布 $4\sim 30\mu\text{m}$ のアルミナ粉末に対し、表2に示すような添加量の界面活性剤処理、即ち実施例 1～12と同じアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム につき実施例 1～12と同様に処理するとともに流動性を測定した。その値を表2に示す。また、上記アルミナ粉末に対し、界面活性剤処理しないものを比較例 3とし、その流動性を測定し、その値を表2に示す。

【0018】

【表2】

実施例 No. 比較例 No.	粉末名及び 粒度分布	界面活性剤名	添加量 (wt%)	流動性 (秒)
実施例 19	ナクレン	アルキルナフタレン	0.03	39
〃 20		スルホン酸ナトリウム	0.06	33
〃 21		—	0.20	24
比較例 2	8~40 μ m	—	0	44
実施例 22	アルミナ	アルキルナフタレン	0.01	89
〃 23		スルホン酸ナトリウム	0.03	60
〃 24		—	0.06	44
〃 25		—	2.0	41
〃 26		—	3.0	40
〃 27	4~30 μ m	アルキルジフェニル	0.01	85
〃 28		エーテルジスルホン酸	0.03	56
〃 29		ナトリウム	0.06	42
〃 30		—	2.0	40
〃 31		—	3.0	39
比較例 3	—	—	0	95

【0019】実施例 32~40 および比較例 4
平均粒子径 $d_{50}=30\mu\text{m}$ 、粒度分布 8~60 μm のジルコンサンド ($\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$) 粉末に対し、実施例 1~18 で使用した 3 種類の界面活性剤を用い、表 3 に示す添加量を実施例 1~18 と同様に処理し、実施例 32~40 の溶射材料を造り、それぞれの流動性を測定

した。その値を表 3 に示す。また、上記の粉末に対し、界面活性剤で処理しないものを比較例 4 とし、その流動性を測り、その値も表 3 に示す。

【0020】

【表 3】

実施例 No. 比較例 No.	粉末名及び 粒度分布	界面活性剤名	添加量 (wt%)	流動性 (秒)
実施例 32	ジルコンサンド 8~60 μm	アルキルナフタレン	0.03	19
〃 33		スルホン酸ナトリウム	0.06	16
〃 34		—	0.1	17
〃 35		アルキルジフェニル	0.03	20
〃 36		エーテルジスルホン酸	0.06	18
〃 37		ナトリウム	0.1	18
〃 38		ドデシルベンゼン	0.03	19
〃 39		スルホン酸ナトリウム	0.06	19
〃 40		—	0.1	19
比較例 4		—	0	24
実施例 41	ジルコンサンド 10~70 μm	アルキルナフタレン	0.03	16
〃 42		スルホン酸ナトリウム	0.06	14
〃 43		—	0.1	13
比較例 5	—	—	0	18

【0021】実施例 41~43 および比較例 5
平均粒子径 $d_{50}=37\mu\text{m}$ 、粒度分布 10~70 μm のジルコンサンド ($\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$) 粉末に対し、実施例 1 で使用したアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムを表 3 に示す添加量にて実施例 1 と同様に処理し、

実施例 41~43 の溶射材料を得た。その流動性を実施例 1 と同様に測定し、その値を表 3 に示す。また、該界面活性剤で処理していないものを比較例 5 とし、その流動性を測り、その値も表 3 に示す。

【0022】実施例 44~53 および比較例 6

平均粒子径 $d_{50}=8\mu\text{m}$ 、粒度分布 $2\sim20\mu\text{m}$ の13wt%イットリア安定化ジルコニア($\text{ZrO}_2-13\text{wt}\% \text{Y}_2\text{O}_3$)粉末に対し、実施例1~12で使用したアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム およびアルキルジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム につき表4に示す添加量にて実施例1~12と同様に処理するとともに流動性を測定した。その値を表4に示す。また、上記粉末に対し、界面活性剤処理しないものを比較例6とし、その流動性を測定し、その値を表4に示す。
【0023】実施例54~62および比較例7

平均粒子径 $d_{50}=7\mu\text{m}$ 、粒度分布 $2\sim20\mu\text{m}$ の8wt%イットリア安定化ジルコニア($\text{ZrO}_2-8\text{wt}\% \text{Y}_2\text{O}_3$)粉末に対し、実施例1~18で使用した3種類の界面活性剤につき表4に示す添加量にて、実施例1~18と同様に処理するとともに流動性を測定した。その値を表4に示す。また、上記粉末に対し、界面活性剤処理しないものを比較例7とし、その流動性を測定し、その値を表4に示す。
【0024】

【表4】

実施例 No. 比較例 No.	粉末名及び 粒度分布	界面活性剤名	添加量 (wt%)	流動性 (秒)
実施例14	ZrO ₂ - 13wt%Y ₂ O ₃ 2~20 μm	アルキルナフタレン スルホン酸ナトリウム	0.01	40
" 45			0.03	32
" 46			0.08	20
" 47			2.0	19
" 48			3.0	17
" 49		アルキルジフェニル エーテルスルホン酸 ナトリウム	0.01	42
" 50			0.03	36
" 51			0.08	22
" 52			2.0	20
" 53			3.0	18
比較例6		—	0	66
実施例54	ZrO ₂ - 8wt%Y ₂ O ₃ 2~20 μm	アルキルナフタレン スルホン酸ナトリウム	0.03	38
" 55			0.06	25
" 56			0.1	24
" 57		アルキルジフェニル エーテルスルホン酸 ナトリウム	0.03	40
" 58			0.08	27
" 59			0.1	25
" 60		ドデシルベンゼン スルホン酸ナトリウム	0.03	37
" 61			0.06	24
" 62			0.1	23
比較例7		—	0	60

【0025】

【発明の効果】粒度分布を限定した本発明の溶射材料をプラズマ溶射等に使用すると流動性が従来品に比べて数

倍優れているため、溶射材料粉末を安定して送り込むことができ、良質な特性の溶射皮膜が得られ、耐食性、耐磨耗性の向上にも役立つことができる。

출력 일자: 2004/11/24

발송번호 : 9-5-2004-049337512

수신 : 서울 강남구 역삼동647-9, 한국지식재산센

발송일자 : 2004. 11. 23

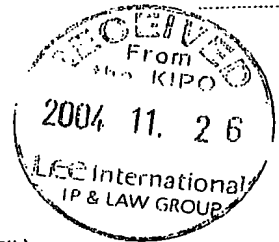
터10층(특허법인다래)

제출기일 : 2005.01.23

김경옥 귀하

135-080

특허청 의견제출통지서



출원인 명칭 니뽀 가이시 가부시키가이샤 (출원인코드: 519980849695)

주소 일본 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 스다초 2-56

대리인 성명 김경옥

주소 서울 강남구 역삼동647-9, 한국지식재산센터10층(특허법인다래)

출원번호 10-2002-0041895

발명의 명칭 이트리아-알루미나 복합 산화물막의 제조 방법, 이트리아-알루미나 복합 산화물막, 용사막, 내식성 부재 및 저파티클 부재

이 출원에 대한 심사결과 아래와 같은 거절이유가 있어 특허법 제63조의 규정에 의하여 이를 통지 하오니 의견이 있거나 보정이 필요할 경우에는 상기 제출기일까지 의견서[특허법시행규칙 별지 제 25호의2서식] 또는/및 보정서[특허법시행규칙 별지 제5호서식]를 제출하여 주시기 바랍니다. (상기 제출기일에 대하여 매회 1월 단위로 연장을 신청할 수 있으며, 이 신청에 대하여 별도의 기간연장 승인통지는 하지 않습니다.)

[이유]

이 출원의 특허청구범위 제1항 내지 제49항에 기재된 발명은 그 출원전에 이 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 아래에 지적한 것에 의하여 용이하게 발명할 수 있는 것이므로 특허법 제29조제2항의 규정에 의하여 특허를 받을 수 없습니다.

[아래]

인용문헌 : 일본 공개특허공보 평8-290977호

본원발명은 이트리아 분말과 알루미나 분말의 혼합 분말을 기재에 용사함으로써 이트리아-알루미나 복합 산화물로 이루어지는 용사막을 성막하는 것에 관한 것으로서 이트리아 분말의 50% 평균 입자 지름이 0.1 μm 이상, 100 μm 이하이며, 알루미나 분말의 50% 평균 입자 지름이 0.1 μm 이상, 100 μm 이하로 구성하는 것을 특징으로 하는 것인 바,

인용발명에는 용사물질로서 알루미나, 티타니아, 이트리아 등의 물질이 하나 이상 포함된 혼합분말을 사용하는 구성이 나타나 있는 바, 양자는 이트리아-알루미나 혼합 산화물을 사용한 점에서 그 구성이 실질적으로 동일한 것이고, 기타 종속항에서 세부 조성, 플라즈마 가스의 종류 및 표면층의 성질 등을 한정하였으나, 이는 본원발명의 기술적 과제와 직접적으로 연관된 기술적 의의를 가지지 아니하는 것들로서 당업자가 필요에 의하여 임의로 채택할 수 있는 정도의 것들에 불과한 것임.

* 국제조사보고서의 써치리포트에 첨부된 "김 희재 논문"을 제출하여 주시기 바랍니다.

[첨 부]

첨부1 일본공개특허공보 평08-290977호(1996.11.05) 1부. 끝.

출력 일자: 2004/11/24

2004.11.23

특허청

기계금속심사국

금속심사담당관실

심사관 조지훈



<<안내>>

문의사항이 있으시면 ☎ 042)481-5528 로 문의하시기 바랍니다.
서식 또는 절차에 대하여는 특허고객 콜센터 ☎1544-8080으로 문의하시기 바랍니다.

특허청 직원 모두는 깨끗한 특허행정의 구현을 위하여 최선을 다하고 있습니다. 만일 업무처리과정에서 직원의 부조리행위가 있으면 신고하여 주시기 바랍니다.

▶ 홈페이지(www.kipo.go.kr)내 부조리신고센터

特 許 庁
意 見 提 出 通 知 書

出 願 人 氏 名 日本碍子株式会社
住 所 日本国愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 - 5 6
代 理 人 氏 名 リーインターナショナル特許法律事務所
住 所 ソウル特別市中区忠武路 3 街 6 0 - 1 極東ビル 1 4 階

出 願 番 号 1 0 - 2 0 0 2 - 0 0 4 1 8 9 5

発明の名称 イットリアーアルミナ複合酸化物膜の製造方法、イットリアーアルミナ複合酸化物膜、溶射膜、耐蝕性部材および低パーティクル部材

この出願に対する審査の結果、下記のような拒絶の理由があつて、特許法第 6 3 条の規定によりこれを通知するので、意見があるかまたは補正が必要な場合には、2 0 0 5 年 1 月 2 3 日までに意見書〔特許法施行規則別紙第 2 5 号の 2 書式〕又は／及び補正書〔特許法施行規則別紙第 5 号書式〕を提出されたい（上記提出期日は、毎回 1 ヶ月単位で延長申請することができ、この申請に対する期間延長承認は別に通知しません）。

〔理由〕

この出願の特許請求の範囲第 1 ～ 4 9 項に記載された発明は、その出願前にこの発明が属する技術分野で通常の知識を有する者が下記に指摘した事項により容易に発明できたものであるから、特許法第 2 9 条第 2 項の規定により特許を受けることができません。

引用例：日本国特開平 0 8 - 2 9 0 9 7 7 号

本願発明は、イットリア粉末とアルミナ粉末の混合粉末を基体に溶射することにより、イットリアーアルミナ複合酸化物でなされる溶射膜を成膜するもので、イットリア粉末の 5 0 % 平均粒径が 0 . 1 μ m 以上、1 0 0 μ m 以下であり、アルミナ粉末の 5 0 % 平均粒径が 0 . 1 μ m 以上、1 0 0 μ m 以下で構成されることを特徴とするところ、

引用例には、溶射物質としてアルミナ、チタニア、イットリア等の物質が 1 つ以上含まれた混合粉末を使用する構成が示されているところ、両者はイットリアーアルミナ混合酸化物を使用した点においてその構成が実質的に同一のものであり、他には、従属項において、細部組成、プラズマガスの種類及び表面層の性質等を限定したが、これは本願発明の技術的課題と直接的に連関する技術的意義を有しないものであつて、当業者が必要に応じて任意に採択できる程度のものに過ぎない。

* 国際調査報告書のサーチリポートに添付された「金ヒゼ論文」を提出してください。

〔添付〕

引用例：日本国特開平 0 8 - 2 9 0 9 7 7 （1 9 9 6 年 1 1 月 5 日公開） 1 部 以上

2 0 0 4 . 1 1 . 2 3

特 許 庁

機械金属審査局
金属審査担当官室 審査官